



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01F 1/44, B03C 1/32 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/33072 |
| | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Juli 1999 (01.07.99) |

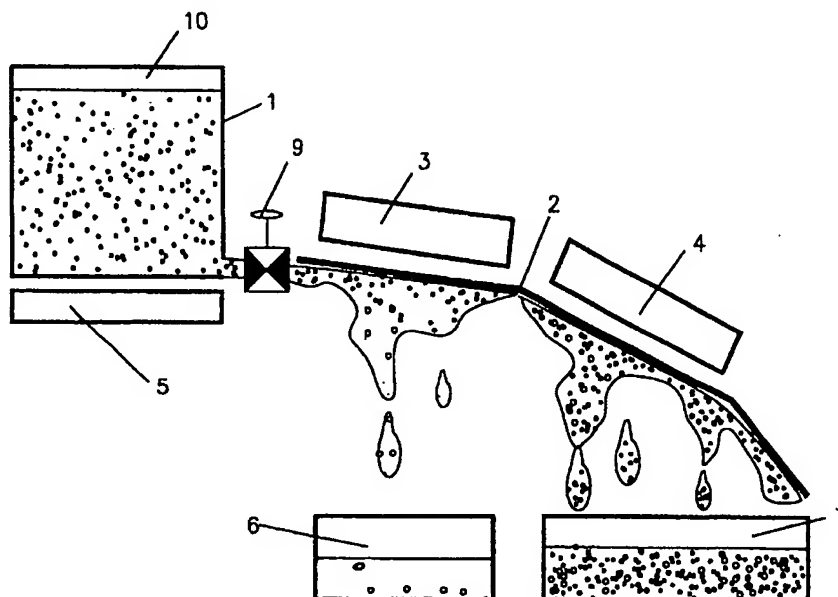
| | |
|---|--|
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/08232 | (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1998 (17.12.98) | |
| (30) Prioritätsdaten: 197 58 350.4 22. Dezember 1997 (22.12.97) DE | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MEDI-PORT KARDIOTECHNIK GMBH [DE/DE]; Wiesenweg 10, D-12247 Berlin (DE). | |
| (72) Erfinder; und | Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. |
| (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUSKE, Norbert [DE/DE]; Eschenbachstrasse 4, D-12437 Berlin (DE). | |
| (74) Anwälte: GULDE, Klaus, W. usw.; Lützowplatz 11-13, D-10785 Berlin (DE). | |

(54) Title: MAGNETIC LIQUID AND METHOD AND DEVICE FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MAGNETISCHE FLÜSSIGKEIT UND VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to a novel magnetic liquid and to a method and device for the production thereof. The aim of the invention is to produce a magnetic liquid which is based on a polar carrier liquid having a high saturation magnetization, i.e. having a high concentration of nanometer particles and a low viscosity, and to provide a method and device for the production thereof. To this end, a magnetic liquid is provided which comprises a saturation magnetization of at least 30 mT and a viscosity under 100 mPas at 40 °C, whereby the carrier liquid contains essentially no dissolved components of the outer adsorption layer. In addition, a method and device are provided for the production thereof.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine neue magnetische Flüssigkeit sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine magnetische Flüssigkeit auf Basis einer polaren Trägerflüssigkeit mit hoher Sättigungsmagnetisierung, d.h. mit hoher Konzentration an Nanometerteilchen, und niedriger Viskosität anzubieten sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu deren Herstellung bereitzustellen. Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit einer magnetischen Flüssigkeit, die eine Sättigungsmagnetisierung von mindestens 30 mT und eine Viskosität bei 40 °C unter 100 mPas aufweist, wobei die Trägerflüssigkeit im wesentlichen keine gelösten Bestandteile der äusseren Adsorptionsschicht enthält, einem Verfahren zur Herstellung sowie einer Vorrichtung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshjan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CJ | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Magnetische Flüssigkeit und Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neue magnetische Flüssigkeit sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1, 5 und 18.

Magnetische Flüssigkeiten sind stabile Dispersionen mit superparamagnetischen Eigenschaften. Die in dieser Dispersion als disperse Phase enthaltenen Feststoffteilchen sedimentieren weder im Erdschwere- noch im Magnetfeld.

Magnetische Flüssigkeiten bestehen im wesentlichen aus drei Komponenten. Die disperse magnetische Komponente sind Feststoffteilchen aus ferro- oder ferrimagnetischen Materialien, die eine Größe von 3 - 50 nm aufweisen. Die als Nanometerteilchen vorliegende disperse Phase wird durch Tenside stabilisiert. In dem hier als Trägerflüssigkeit bezeichneten Dispersionsmittel sind die Nanometerteilchen homogen und stabil verteilt. Tensidmoleküle sind amphiphile Moleküle, die sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften besitzen. Die hydrophilen Gruppen der Tenside werden an den Teilchenoberflächen unter Bildung von monomolekularen Adsorptionsschichten chemisch fixiert. Als hydrophile, chemisch sorbierbare Moleküle

eignen sich beispielsweise Carbonsäuregruppen, Sulfonatgruppen, Sulfatgruppen, Phosphatgruppen oder Phosphonat-bzw. Aminogruppen. Als Trägerflüssigkeiten sind sowohl polare als auch unpolare Lösungsmittel
5 geeignet.

Zur Stabilisierung der Nanometerteilchen in polaren Trägerflüssigkeiten, wie zum Beispiel in Wasser, werden überwiegend zwei Adsorptionsschichten - eine innere und
10 eine äußere - gebildet, wobei die amphiphilen Moleküle der äußeren Schicht anionische, kationische oder nichtionische Tenside sein können und die der inneren Schicht aus anionischen Tensiden wie Fettsäuren bestehen. Insbesondere bei magnetischen Flüssigkeiten
15 mit einer wäßrigen Trägerflüssigkeit ist eine zweite äußere Adsorptionsschicht zur Stabilisierung der Nanometerteilchen notwendig.

Während die innere Adsorptionsschicht chemisch über die hydrophile Gruppe der Tenside an der Teilchenoberfläche
20 verankert ist, wird die äußere Schicht über schwächere physikalische Wechselwirkungen zu den hydrophoben Molekülteilen der inneren Schicht adsorbiert. Damit die äußere Schicht gebildet werden kann, müssen die Tenside
25 im Überschuß in den wäßrigen Phasen vorliegen. Die oft sehr hohen Konzentrationen der Tenside der äußeren Schicht in der wäßrigen Phase bewirken eine hohe Volumenviskosität und ihre starke Zunahme beim Einengen der wäßrigen Phase, und beschränken entscheidend die
30 Werte für die Sättigungsmagnetisierung.

Die Sättigungsmagnetisierung ist ein Maß für die Konzentration magnetischer Teilchen in der magnetischen Flüssigkeit.

Magnetische Flüssigkeiten auf wäßriger Basis sind bekannt. Gemäß DE 195 16 323 A1 weisen sie Sättigungsmagnetisierungen bis zu 25 mT auf. Die Nanometerteilchen als magnetische Komponenten bestehen hierbei aus Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Magnetit (Fe_3O_4) oder Mischoxiden, wie Kobaltferrit oder Mangan-Zink-Ferrit. Diese magnetischen Flüssigkeiten auf Wasserbasis haben ebenfalls den Nachteil, daß sie in der wäßrigen Phase eine relativ hohe Konzentration an Tensiden aufweisen. Das führt auch hier dazu, daß sie relativ hochviskos sind. Desweiteren verhindert der hohe Tensidgehalt das Erreichen größerer Sättigungsmagnetisierungen. Schließlich können hohe Tensidgehalte ökologisch bedenklich und bei der Herstellung größerer Mengen auch ökonomisch nachteilig sein.

Weiterhin ist bekannt, daß magnetische Flüssigkeiten auf organischer Basis zur Verringerung der Tensidkonzentration im Dispersionsmedium im allgemeinen durch Umfällung nach US P 3 917 538 behandelt werden. Dabei fallen die Teilchen als Sediment aus, daß tensidhaltige Dispersionsmittel wird dekantiert und durch tensidfreies ersetzt. Nach Erwärmen werden die Teilchen unter Bildung einer Magnetflüssigkeit redispergiert. Dieses Verfahren setzt voraus, daß ein geeignetes Fällungsmittel bekannt ist, und daß das Tensid nicht durch das Fällungsmittel von den Teilchen gelöst wird. Es ist somit ein energieverbrauchendes, relativ rauhes Verfahren. Dieses Verfahren kann nicht für Magnetflüssigkeiten angewendet werden, deren Teilchen durch eine innere und eine äußere Adsorptionsschicht stabilisiert sind. In diesem Fall löst sich gewöhnlich die nur physikalisch adsorbierte äußere Schicht von den im polaren Dispersionsmedium stabilisierten Teilchen ab.

Methoden zur Entfernung der überflüssigen Tenside der äußeren Adsorptionsschicht nach erfolgter physikalischer Adsorption sind bisher nicht bekannt.

5 Nach DE 41 30 268 A1 werden die Teilchen mit carboxyfunktionellen Polymeren modifiziert, wobei das Dispersionsmittel sowohl das carboxyfunktionelle Polymere als auch nicht-ionische Benetzungsmittel in hoher Konzentration enthält. Zur Herstellung werden die
10 Magnetitteilchen in Gegenwart der carboxyfunktionellen Polymere ausgefällt, danach ein Sediment aus den modifizierten Teilchen gebildet, welches in dem Dispersionsmittel der oben genannten Zusammensetzung redispergiert wird. Die Sättigungsmagnetisierung der
15 gebildeten Magnetflüssigkeit liegt unter 10mT. Dazu kommt noch, daß die elektrische Leitfähigkeit mit $900\Omega/\text{cm}$ sehr niedrig ist, und daher die Partikel bei Elektrolytzusatz ausflocken werden.

20 Im US P 42 08 294 werden wäßrige Magnetflüssigkeiten beschrieben, die durch zwei Adsorptionsschichten aus Laurinsäure und Lauraten stabilisiert sind. Auch diese Magnetflüssigkeit enthält das Laurinsäuresalz im Überschuß. Das wäßrige Dispersionsmedium muß leicht
25 alkalisch sein. Die erreichbare Sättigungsmagnetisierung liegt bei 25mT. Negativ wirkt sich auch aus, daß die Teilchen beim Überschreiten des neutralen in den sauren pH-Bereich ausfallen.

30 In DE 43 27 826 A1 werden magnetische Flüssigkeiten auf wäßriger Basis beschrieben, deren Magnetitteilchen durch eine innere Fettsäure und äußere Schicht aus ethoxylierten Fettalkoholen besteht.
Herstellungsbedingt enthält das Dispersionsmittel einen
35 großen Überschuß an ethoxylierten Fettsäuren, welches

eine relativ hohe Viskosität der Magnetflüssigkeit und eine maximal erreichbare Sättigungsmagnetisierung von nur 25mT bewirkt.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine magnetische Flüssigkeit mit hoher Sättigungsmagnetisierung, d. h. mit hoher Konzentration an Nanometerteilchen, und niedriger Viskosität anzubieten sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu deren Herstellung bereitzustellen.

10 Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit den kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 1, 5 und 15.

Die erfindungsgemäßen magnetischen Flüssigkeiten mit
15 einer wäßrigen Trägerflüssigkeit weisen bisher nicht bekannte Sättigungsmagnetisierungen zwischen 30 und 100 mT auf und die Viskosität liegt unter 100 mPas bei 40°C. Aufgrund des hohen Gehaltes an Nanometerteilchen, die zu den hohen Sättigungsmagnetisierungen der
20 erfindungsgemäßen magnetischen Flüssigkeiten führen, verbunden mit einer relativ niedrigen Viskosität, eignen sich diese Flüssigkeiten insbesondere als Betriebsmittel in medizinischen Pumpen, in der Sensortechnik sowie für magnetohydrostatische
25 Stofftrennungen.

Dadurch, daß der in der Trägerflüssigkeit im wesentlichen keine Tenside mehr enthalten sind, ergeben sich sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile.

30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen magnetischen Flüssigkeiten mit hoher Sättigungsmagnetisierung erfolgt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der Vorrichtung. Überraschenderweise wurde festgestellt,
35 daß durch Einwirkung äußerer Magnetfelder, verbunden

mit Maßnahmen zur Verringerung der Löslichkeit der Tenside in der Trägerflüssigkeit, auf die an sich bekannten magnetischen Flüssigkeiten mit relativ niedriger Sättigungsmagnetisierung und hohen Konzentrationen an Tensiden in der wäßrigen Trägerflüssigkeit eine Abtrennung der Tenside erreicht werden kann. Beispielsweise ist die Abtrennung dadurch möglich, daß die an sich bekannten wäßrigen magnetischen Flüssigkeiten, die durch eine innere und äußere Adsorptionsschicht auf den Nanometerteilchen stabilisiert sind, auf etwa 30 - 95 °C erwärmt werden. Das führt zu einer Verringerung der Löslichkeit der in der Trägerflüssigkeit befindlichen Tenside. Die erwärmte magnetische Flüssigkeit wird dann einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, so daß ein starkes inhomogenes Magnetfeld, ein Magnetfeldgradient, in der wäßrigen magnetischen Flüssigkeit erzeugt wird. Das kann zum Beispiel dadurch realisiert werden, daß ein Permanentmagnet aus seltenen Erden, die an ihrer Oberfläche Sättigungsmagnetisierungswerte bis zu 0,5 T aufweisen, an der Gefäßwand eines Gefäßes erwärmte wäßrige magnetische Flüssigkeit fixiert. Nach einer Einwirkungsdauer des Magnetfeldes von etwa 15 - 120 Minuten werden vorrangig die Tenside, aus denen die zweite äußere Adsorptionsschicht besteht und die in hoher Konzentration in der wäßrigen Trägerflüssigkeit gelöst vorliegen, unter Mitnahme eines Teiles der wäßrigen Trägerflüssigkeit von den magnetischen Nanometerteilchen abgetrennt und an die Oberfläche gedrängt, von der sie abfließen können. Übrig bleibt eine konzentriertere magnetische Flüssigkeit. Durch weiteres Wiederholen dieser Verfahrensweise kann die Konzentration an Nanometerteilchen stufenweise erhöht werden, so daß Sättigungsmagnetisierungen von 70 mT erreichbar sind. Infolge der weitgehend von den

Tensiden befreiten Trägerflüssigkeit werden erstaunlich niedrige Viskositäten der auf konzentrierten magnetischen Flüssigkeiten erreicht, die zwischen 5 und 30 mPas bei 27°C betragen.

5

Diese niedrigen Viskositäten der magnetischen Flüssigkeit sind die Voraussetzung für ein weiteres Aufkonzentrieren durch Entziehung der wäßrigen Trägerflüssigkeit, zum Beispiel durch Verdampfen im Rotationsverdampfer. Auf diese Art und Weise wurden Sättigungsmagnetisierungswerte von 80 mT bei einer Viskosität bei 27°C von nur 70 mPas erreicht. Durch weiteren Wasserentzug wurden Sättigungsmagnetisierungswerte bis zu 100 mT erreicht. Bei diesen sehr hohen Sättigungsmagnetisierungswerten steigen naturgemäß die Viskositäten wieder stark an. Dieses Verfahren ist anwendbar sowohl bei polaren als auch unpolaren Trägerflüssigkeiten.

Ein weiterer Vorteil dieses Konzentrierungsverfahrens besteht darin, daß das gelöste Tensid aus der Trägerflüssigkeit, das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren von den Nanometerteilchen abgetrennt wurde, durch Eindampfen wieder gewonnen und somit noch einmal bei der Herstellung einer wäßrigen magnetischen Flüssigkeit eingesetzt werden kann.

Weitere Maßnahmen zur Löslichkeitsverminderung der Tenside in der Trägerflüssigkeit sind erfindungsgemäß

- Zusatz pH-Wert ändernder Mittel
- Konzentrationsänderung der Tenside durch Entzug der Trägerflüssigkeit
- Zusatz von löslichkeitsvermindernden Lösungsmitteln und/oder Feststoffen wie Salze und wasserlösliche Polymere

35

- Zusatz von Stoffen, die mit den Tensidmolekülen Aggregate bilden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird an Hand einer
5 Zeichnung näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 eine Vorrichtung zur quasi kontinuierlichen
Abtrennung und
Fig. 2 eine Vorrichtung zur diskontinuierlichen
10 Abtrennung.

Gemäß Fig. 1 befindet sich in einem Behälter 1 eine zu
konzentrierende magnetische Flüssigkeit 10. Unterhalb
des Behälters 1 ist eine Heizeinrichtung 5 angeordnet.
15 Eine Zuleitung 8 führt vom Boden des Behälters 1 zu
Trennflächen 2. Die Zuleitung 8 ist über ein
Absperrventil 9 zu verschließen und zu öffnen. Oberhalb
der Trennfläche 2 sind in ihrer unmittelbaren Nähe
nacheinander zwei starke Magneten 3 und 4 angeordnet.
20 Über den Anstellwinkel der Trennfläche 2 ist die
Trennwirkung optimierbar. Unterhalb der Trennfläche 2
sind eine Magnetwanne 7 und eine Tensidwanne 6
angeordnet. Durch Einschalten der Heizeinrichtung 5
wird die Temperatur der magnetischen Flüssigkeit 10 auf
25 etwa 60°C erhöht. Dadurch verringert sich die
Löslichkeit der Tenside in der Trägerflüssigkeit der
magnetischen Flüssigkeit 10 drastisch. Nach Öffnen des
Absperrventiles 9 fließt die magnetische Flüssigkeit 10
über die Zuleitung 8 an die Unterfläche der Trennfläche
30 2. Aufgrund des vorhandenen Magnetfeldgradienten, der
durch den Magneten 3 erzeugt wird, bildet sich eine
bauchartige Ansammlung der magnetischen Flüssigkeit 10
an der Trennfläche 10. Nach einer Einwirkzeit von etwa
10 min lösen sich die ersten mit Trägerflüssigkeit
35 angereicherten Tensidtröpfchen und fallen in die

Tensidwanne 6. Nach dem Abschalten des Magneten 3 und gleichzeitigen Anschalten des Magneten 4 wird die Magnetflüssigkeit 10 auf die Trennfläche unterhalb des Magneten 4 gezogen. Hier erfolgt eine weitere
5 Abtrennung von Tensiden. Die übrigbleibende hochkonzentrierte magnetische Flüssigkeit 10 wird dann anschließend nach Abschalten des Magneten 4 in der Magnetwanne 7 gesammelt.

10 In Fig. 2 ist eine Vorrichtung für eine diskontinuierliche Abtrennung von Tensiden aus der Trägerflüssigkeit in verschiedenen Verfahrensstufen dargestellt.

Gemäß a wird im ersten Schritt die magnetische Flüssigkeit 10 mittels der Heizeinrichtung 5 erwärmt.
15 Gemäß b wird nach Einschalten des Magneten 3 die magnetische Flüssigkeit, d. h. die anwesenden Nanometerteilchen an der Trennfläche 2 angesammelt.

Gemäß c ist der Konzentrierungsprozeß an der Trennfläche 2 abgeschlossen und die konzentrierten
20 Teilchen können nach unten abgezogen werden. Die nach unten abgezogene konzentriertere magnetische Flüssigkeit kann dann anschließend erneut in den Behälter 1 eingeführt werden und ein weiterer
25 Trennungsprozeß kann folgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert.

30 Beispiel 1

Eine 15 mT-Magnetflüssigkeit auf wäßrige Basis, die aus Magnetitteilchen besteht, welche mit einer am Teilchen verankerten Schicht aus Laurinsäure und einer zweiten
35 nichtionischen Schicht aus ethoxylierten Alkoholen mit

Ethoxygruppen besteht, wird folgendermaßen aufkonzentriert: 100 ml der Magnetflüssigkeit wird in einem feuerfesten Gefäß auf 80°C erwärmt. Anschließend wird ein Seiten-Erden Dauermagnet, der an seiner Oberfläche eine Sättigungsmagnetisierung von 0,3 T hat, außen an der Wand des Gefäßes angebracht, so daß die Magnetflüssigkeit an der Gegenseite des Magnetes festgehalten wird. Nach einigen Minuten beginnt die Abtrennung einer unmagnetischen viskosen Lösung aus der Magnetflüssigkeit. Die mit der Zeit konzentrierter Magnetflüssigkeit bildet nach einiger Zeit die typischen Spitzen aus und wird immer fester an den Magneten fixiert. Der Abscheidungsprozeß kann dadurch unterstützt werden, daß man die Magnetflüssigkeit entweder durch Bewegen des Magneten oder durch mechanisches Vermischen der Magnetflüssigkeit in Bewegung hält bzw. die Magnetflüssigkeit noch einmal auf 80-90°C erwärmt. Das Endprodukt hat eine Sättigungsmagnetisierung von 50mT und eine kinematische Viskosität bei 27°C von 5 mPas.

Durch Abdampfen der wäßrigen Phase konnte der Ms-Wert auf 80 mT gesteigert werden, wobei sich die Viskosität der Magnetflüssigkeit auf nur 70 mPas erhöhte. Weiteres Abdampfen ergab eine sehr zähflüssige Magnet-Dispersion mit einem Ms-Wert von 100 mT.

Beispiel 2

Eine 10 mT-Magnetflüssigkeit auf wäßrige Basis, die Magnetitteilchen enthält, welche mit einer am Teilchen verankerten Schicht aus Ölsäure und einer zweiten nichtionischen Schicht aus Sorbitanmonooleat besteht, wird folgendermaßen behandelt: Die Magnetflüssigkeit

wird in einem Behältnis auf 90°C erhitzt. Nachfolgend wird ein Selten-Erden Dauermagnet, der mit einer Folie umhüllt ist, direkt in die Magnetflüssigkeit hineingegeben. Die Magnetflüssigkeit, die an dem Magneten hängen bleibt, wird in ein neues Gefäß gebracht, wo die Abtrennung durchgeführt wird. Das Endprodukt erreicht einen Ms-Wert von 50 mT bei einer Viskosität bei 27°C von 10 mPas.

Beispiel 3

Eine 20 mT-Magnetflüssigkeit auf wäßriger Basis, die Kobaltferritteilchen als magnetische Komponente enthält, aber ansonsten aus den im Beispiel genannten Tensidschichten besteht, wird folgendermaßen halbkontinuierlicher Prozeß durchgeführt: Die Magnetflüssigkeit wird zuerst auf 80°C erwärmt. Ein starker Elektromagnet wird an einer Glasscheibe oder einem Kunststoffbrett angebracht und leicht schräg aufgestellt. Dann wird die erwärmte Magnetflüssigkeit über einen schlauchartige Zuführung an die Unterseite der Scheibe oder des Brettes gebracht. Der Abscheidungsprozeß setzt ein, wobei die Tensidlösung aus der Magnetflüssigkeit auf den Boden tropft. Magnetflüssigkeit wird kontinuierlich zum Magneten geleitet, bis die konzentrierte Magnetflüssigkeit in einer so großen Menge angehäuft ist, daß ein Teil davon ebenfalls vom Magneten abzufließen droht.

Nun wird langsam das Magnetfeld des Elektromagneten abgesenkt, so daß die konzentrierte Magnetflüssigkeit in eine Auffangeinrichtung separat abfließen kann. Danach beginnt der Prozeß von vorn mit dem Einschalten des Magneten und der Zuführung der Magnetflüssigkeit. Ein Endprodukt mit einem Ms-Wert von 6

0 mT und einer Viskosität bei 27°C von 20 mPas konnte hergestellt werden.

5 Beispiel 4

Eine 20 mT-Magnetflüssigkeit auf wäßriger Basis mit Magnetiteilchen, die mit einer Beschicht aus Laurinsäure im alkalischen Milieu stabilisiert ist, wird durch Zugabe von verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert um 7 gebracht, bei dem die Magnetflüssigkeit leicht instabil wird. Diese wird auf 80°C erwärmt und wie im Beispiel 2 weiterbehandelt. Das Endprodukt wird mittel konz. Ammoniumchloridlösung auf einen pH-Wert > 8 gebracht, wobei die Teilchen redispergiert werden. Das Endprodukt hat einen Ms-Wert von 60 mT bei einer Viskosität von 5 mPas.

20 Beispiel 5

Ausgangsmagnetflüssigkeit ist eine alkalisch eingestellte wäßrige Magnetit-Magnetflüssigkeit, in der die Teilchen durch eine innere Adsorptionsschicht aus Laurinsäure und eine äußere Adsorptionsschicht aus dem Ammoniumsalz der Laurinsäure gemäß US P 42 08 294 stabilisiert ist und deren Sättigungsmagnetisierung 15mT beträgt.

Die in der wäßrigen Trägerflüssigkeit gelösten Tenside werden durch langsame Zugabe von Ethanol und verdünnter Salzsäurelösung zur Bildung von Tensidaggregaten gebracht, ohne daß die Magnetflüssigkeit zerstört wird. Danach erfolgt die Abtrennung eines Teils des Dispersionsmedium und der darin enthaltenen Tenside im Magnetfeldgradienten. Anschließend wird zur

konzentrierten Magnetflüssigkeit durch Zugabe von Ammoniumhydroxid wieder ein alkalischer pH-Wert eingestellt. Die Sättigungsmagnetisierung der konzentrierten Magnetflüssigkeit beträgt 80mT bei einer Viskosität bei Zimmertemperatur von 100mPas.

Beispiel 6

Eine Magnetit-Magnetflüssigkeit auf Basis von Petroleum, stabilisiert mit einer Monoschicht aus Ölsäure und einer Sättigungsmagnetisierung von 30mT wird als Ausgangs-Magnetflüssigkeit benutzt. Die Petroleum enthaltene Ölsäure wird durch Zugabe von Ethanol im Verhältnis 1 : 2 kondensiert. Nach Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes wird die Sättigungsmagnetisierung auf 100mT erhöht, wobei die Viskosität 20mPas bei 27°C beträgt.

Bezugszeichenliste

| | | |
|----|----|-------------------------|
| 5 | | |
| | 1 | Behälter |
| | 2 | Trennfläche |
| | 3 | Magnet |
| | 4 | Magnet |
| 10 | 5 | Heizeinrichtung |
| | 6 | Tensidwanne |
| | 7 | Magnetwanne |
| | 8 | Zuleitung |
| | 9 | Absperrventil |
| 15 | 10 | magnetische Flüssigkeit |

5

Patentansprüche

1. Magnetische Flüssigkeit, bestehend aus einer
polaren Trägerflüssigkeit und magnetischen
10 Nanometerteilchen, die durch zwei monomolekularen
Adsorptionsschichten stabilisiert sind,
dadurch gekennzeichnet,
daß die magnetische Flüssigkeit eine
Sättigungsmagnetisierung von mindestens 30 mT und
15 eine Viskosität bei 40°C unter 100 mPas aufweist,
wobei die Trägerflüssigkeit im wesentlichen keine
gelösten Bestandteile der äußeren
Adsorptionsschicht enthält.
- 20 2. Magnetische Flüssigkeit nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die polare Trägerflüssigkeit Wasser und/oder
mit Wasser mischbare Flüssigkeiten wie Glykole oder
25 Formamide ist.
3. Magnetische Flüssigkeit nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß die magnetischen Nanometerteilchen eine Größe
von 3 - 50 nm aufweisen.

4. Magnetische Flüssigkeit nach einem der Ansprüche
1 - 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Sättigungsmagnetisierung 30 - 100 mT
5 beträgt.
5. Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter
magnetischer Flüssigkeiten auf der Basis unpolarer
10 und polarer Trägerflüssigkeiten und magnetischer
Nanometerteilchen, die mit einer oder zwei
Adsorptionsschichten aus Tensiden stabilisiert
sind,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß eine magnetische Flüssigkeit mit polarer oder
unpolarer tensidhaltiger Trägerflüssigkeit nach
Zufuhr bzw. Zugabe von die Lösbarkeit der Tenside
verringende Mittel einem äußeren Magnetfeld
ausgesetzt wird und daß nach einer Einwirkzeit die
20 sich in der Trägerflüssigkeit abscheidenden Tenside
von den Nanometerteilchen abgetrennt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß ein äußeres Magnetfeld mit einer Mindeststärke
von 0,2T zur Einwirkung gebracht wird.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zu konzentrierende magnetische Flüssigkeit
vor Einwirkung des Magnetfeldes auf mindestens 30°C

erwärmt wird, bevor sie dem Magnetfeld ausgesetzt wird.

- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,

daß die magnetische Flüssigkeit auf 30 - 95°C
insbesondere auf 60 - 80°C erwärmt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß den pH-Wert verändernde Mittel wie Säure, Basen
oder Salze zugesetzt werden.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß löslichkeitsvermindernde Lösungsmittel und/oder
20 Feststoffe wie weitere Tenside, Salze und/oder
wasserlösliche Polymere zugesetzt werden.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß nur die Trägerflüssigkeit aufnehmende Mittel
zugesetzt werden.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die magnetische Flüssigkeit mindestens fünf
Minuten dem Magnetfeld ausgesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß magnetische Flüssigkeit einem äußeren
Magnetfeld 0,1 - 1,5T ausgesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß die magnetische Flüssigkeit mehreren
Magnetfeldern mit ansteigender Stärke ausgesetzt
wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die abgetrennte Trägerflüssigkeit wieder
verwendet wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß magnetische Flüssigkeiten mit polaren
Trägerflüssigkeiten wie Wasser und/oder mit Wasser
mischbare Flüssigkeiten Glykole oder Formamide
eingesetzt werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß magnetische Flüssigkeiten mit unpolaren
Trägerflüssigkeiten eingesetzt werden.

18. Vorrichtung zur Herstellung von hochkonzentrierten magnetischen Flüssigkeiten auf der Basis von polaren Trägerflüssigkeiten und magnetischen Nanometerteilchen mit zwei monomolekularen Adsorptionsschichten, bestehend
- aus einem Behälter (1) für magnetische Flüssigkeiten
 - aus Trennflächen (2) und
 - aus Magnetfeldgradientenerzeuger (3),
- wobei die Magnetfeldgradientenerzeuger (3) an den Trennflächen (2) angeordnet sind.
19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (1) für die magnetischen Flüssigkeiten eine Heizeinrichtung (9) aufweist.
20. Vorrichtung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnetfeldgradientenerzeuger (3) in Schwerkraftrichtung ausgerichtet sind.
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Magnetfeldgradientenerzeuger (3) mit steigender magnetischer Stärke nacheinander angeordnet sind.

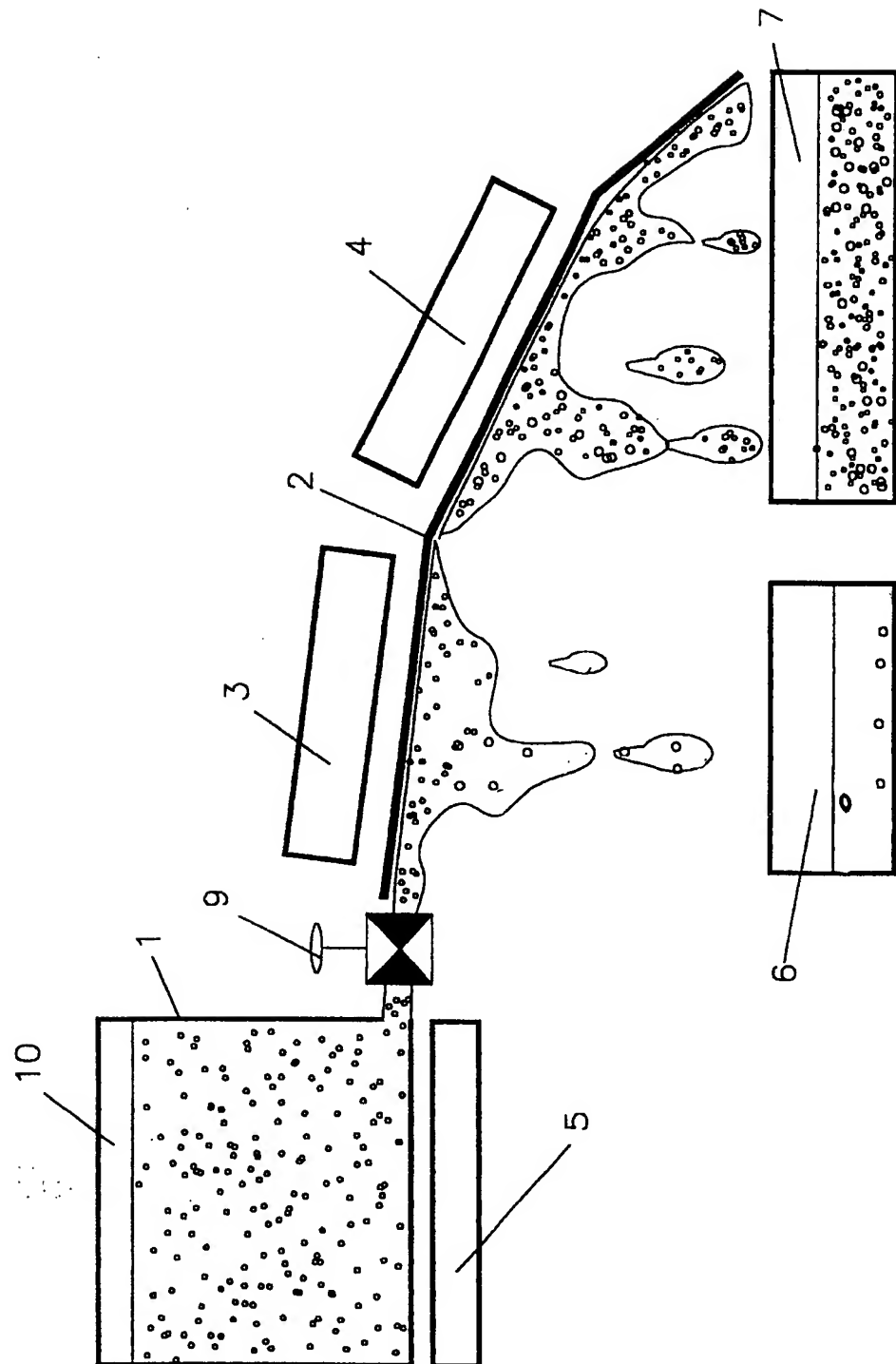
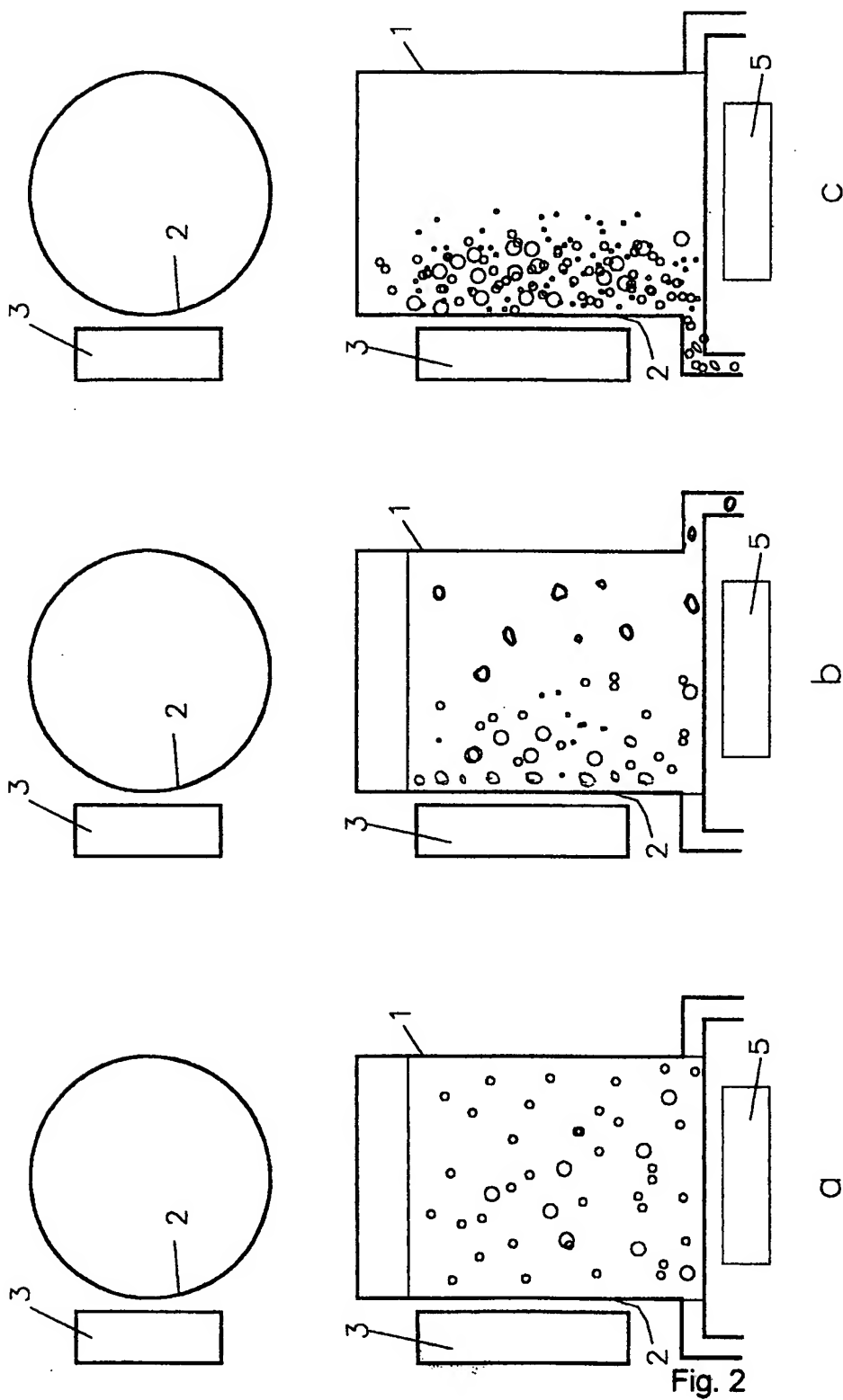


Fig. 1

2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/08232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01F1/44 B03C1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01F B03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 5 667 716 A (ZIOLO RONALD F ET AL) 16 September 1997 | 1-3 |
| A | see column 5, line 25 - column 7, line 50 see column 11, line 56 - column 12, line 10; claims 1,2,7-9,14,15; examples 1,2 | 5-8,13, 16-18 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 347 (E-1240), 27 July 1992 & JP 04 107802 A (NIPPON SEIKO KK), 9 April 1992 see abstract | 1,5,18 |
| A | DE 43 27 826 A (IKOSTA GMBH INST FUER KORROSION) 16 March 1995 cited in the application see claims 1,6 | 1-3 |
| -/-- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 1999

Date of mailing of the international search report

16/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decanniere, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/08232

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | <p>DE 195 14 515 A (GUENTHER DIRK DIPL CHEM)</p> <p>21 November 1996</p> <p>see claim 1</p> <p>-----</p> | 1-3 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/08232

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| US 5667716 A | 16-09-1997 | NONE | |
| DE 4327826 A | 16-03-1995 | AU 7531994 A DE 9321479 U WO 9503128 A EP 0764053 A | 20-02-1995 12-11-1998 02-02-1995 26-03-1997 |
| DE 19514515 A | 21-11-1996 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08232

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01F1/44 B03C1/32

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01F B03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 5 667 716 A (ZIOLO RONALD F ET AL) 16. September 1997 | 1-3 |
| A | siehe Spalte 5, Zeile 25 - Spalte 7, Zeile 50 siehe Spalte 11, Zeile 56 - Spalte 12, Zeile 10; Ansprüche 1,2,7-9,14,15; Beispiele 1,2 | 5-8,13, 16-18 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 347 (E-1240), 27. Juli 1992 & JP 04 107802 A (NIPPON SEIKO KK), 9. April 1992 siehe Zusammenfassung | 1,5,18 |
| A | DE 43 27 826 A (IKOSTA GMBH INST FUER KORROSION) 16. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,6 | 1-3 |
| | --- -/- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. April 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decanniere, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08232

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | <p>DE 195 14 515 A (GUENTHER DIRK DIPL CHEM)</p> <p>21. November 1996</p> <p>siehe Anspruch 1</p> <p>-----</p> | 1-3 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08232

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-----------|-------------------------------|
| US 5667716 | A | 16-09-1997 | KEINE | | |
| DE 4327826 | A | 16-03-1995 | AU | 7531994 A | 20-02-1995 |
| | | | DE | 9321479 U | 12-11-1998 |
| | | | WO | 9503128 A | 02-02-1995 |
| | | | EP | 0764053 A | 26-03-1997 |
| DE 19514515 | A | 21-11-1996 | KEINE | | |